

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09153366 A**

(43) Date of publication of application: **10.06.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/88
B01J 23/46
C25B 11/08

(21) Application number: **07335853**

(22) Date of filing: **29.11.95**

(71) Applicant: **AISIN SEIKI CO LTD**

(72) Inventor: **SEKO HIDEO**
ISOMURA AKITO

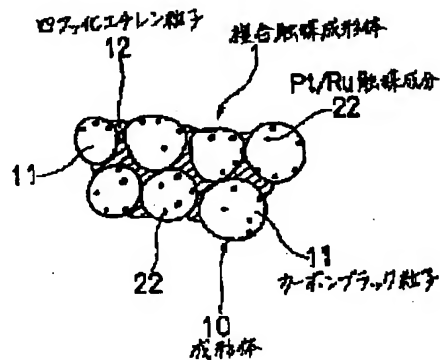
**(54) MANUFACTURE OF COMPOSITE CATALYST
COMPACT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacture of composite catalyst compact in which yield is high, cost is low, and quality is excellent.

SOLUTION: The solution of a platinum compound is applied to a conductive compact 10 containing a conductive substance 11 and water repellent material 12, and the compact 10 is reduced in gas flow such as hydrogen gas or the like having reduction action so as to precipitate metal platinum on the surface of the conductive material 11. The solution of a ruthenium compound is applied to the compact 10, and the compact 10 is reduced in gas flow such as hydrogen gas or the like having the reduction action so as to precipitate metal ruthenium on the surface of the conductive material 11 so that the catalytic component 22 composed of the platinum and the ruthenium is supported by the compact 10.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



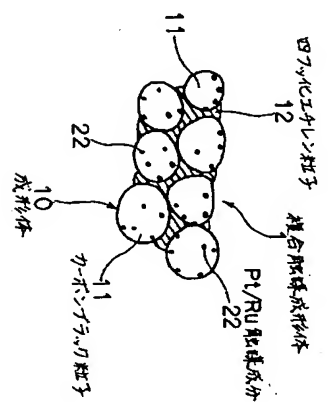
(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号 特開平9-153366 (43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(61)Int.Cl.*	国際記号	庁内整理番号	技術表示箇所
H01M 4/88	301	F 1 H01M 4/88 B01J 23/46 C25B 11/08	K
B01J 23/46			301M
C25B 11/08			Z
審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)			

審査請求 未請求 請求項の数 7 P D (全 6 頁)

(54) 発明の名称 複合触媒成形体の製造方法

- (57) 【要約】 歩留りが高く、低コストで、かつ優れた品質が得られる、複合触媒成形体の製造方法を提供すること。
- 【解決手段】 白金化合物の溶液を導電性物質11及び撥水性物質12を含む導電性の成形体10に塗布し、次いで成形体10を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、導電性物質11の表面に金属白金を析出させる。次に、ルテニウム化合物の溶液を成形体10に塗布し、その後、成形体10を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、導電性物質11の表面に金属ルテニウムを析出させることにより、白金とルテニウムとからなる触媒成分22を成形体10に担持する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金化合物の溶液を導電性物質及び撥水性物質を含む導電性の成形体に塗布し、次いで該成形体を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、上記導電性物質の表面に金属白金を析出させ、次に、上記導電性物質の表面に金属白金を析出させ、次に、ルテニウム化合物の溶液を上記成形体に塗布し、その後、該成形体を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、上記導電性物質の表面に金属ルテニウムを析出させることにより、白金とルテニウムとからなる触媒成分を上記成形体に担持することを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記白金化合物は、塩化物であることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記ルテニウム化合物は、塩化物であることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項において、担持する上記触媒成分におけるルテニウム (Ru) と白金 (Pt) との割合は、Ru/(Pt+Ru) が18～42重量%であることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項において、上記導電性物質は、カーボンブラック粒子であることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項において、上記撥水性物質は四フッ化エチレンであることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項において、上記複合触媒成形体は燃料電池の燃料極であることを特徴とする複合触媒成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、カーボンブラック等よりなる導電性の成形体に対して、金属白金及び金属ルテニウムよりなる触媒成分を担持させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属白金と金属ルテニウムとからなる触媒成分は、例えば燃料電池の燃料極における触媒成分として、たとえば、燃料である水素ガス中に含有するCOによる前触媒性に対して優れた性能を示す。この複合的な触媒成分を導電性の成形体よりなる担体へ担持させた複合触媒成形体の製造方法としては、例えば特開昭63-97232号公報に示された製造方法がある。

【0003】 上記従来の製造方法においては、まず白金化合物の溶液とルテニウム化合物の溶液とを所定のpH値に調整した状態で混合し、白金とルテニウムとの二元素ガラスのコロイド状溶液を得る。次いで、このコロイド状溶液中に水素ガスを導入し、白金とルテニウムの固溶合金を生じさせる。次に、この白金とルテニウムの固溶合金を含むコロイド溶液に、カーボンブラック粒子を入れて攪拌、混合し、その後、濾過、洗浄、乾燥する。これにより、カーボンブラック粒子上に白金とルテニウムとよりなる触媒成分が担持され、複合触媒成形体を得られる。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の複合触媒成形体の製造方法においては、次の問題がある。即ち、上記従来の製造方法において上記混合溶液を作製する場合には、pH値等の反応条件を厳密に一定値に保持する必要がある。このpH値等の反応条件がばらついた場合には、得られた複合触媒の組成がばらつくため、比活性の高い複合触媒成形体を得ることができない。

【0005】 そのため、上記従来の製造方法においては、反応操作、及び反応上の制御が非常に複雑になる。それ故、品質の優れた複合触媒成形体を得るためには、製造工程が複雑化し、歩留りの低下及び製造コストの増加を招く。

【0006】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、歩留りが高く、低コストで、かつ優れた品質が得られる、複合触媒成形体の製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題の解決手段】 請求項1の発明は、白金化合物の溶液を導電性物質及び撥水性物質を含む導電性の成形体に塗布し、次いで該成形体を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、上記導電性物質の表面に金属白金を析出させ、次に、ルテニウム化合物の溶液を上記成形体に塗布し、その後、該成形体を水素ガス等の還元作用を有する気流中で還元して、上記導電性物質の表面に金属ルテニウムを析出させることにより、白金とルテニウムとからなる触媒成分を上記成形体に担持することを特徴とする複合触媒成形体の製造方法にある。

【0008】 本発明において最も注目すべきことは、上記導電性物質の表面に金属白金を析出させ、次に、上記導電性物質の表面に金属ルテニウムを析出させることである。即ち、金属白金の析出工程と金属ルテニウムの析出工程とを別工程とすると共に、白金、ルテニウムの順序で析出させることである。

【0009】 上記白金化合物の溶液としては、例えば後述する白金化合物の溶液、白金前触媒物の溶液、白金担体物の溶液等を用いる。上記ルテニウム化合物の溶液としては、例えば後述するルテニウム塩化物の溶液、ルテニウム前触媒物の溶液、ルテニウム担体物の溶液等を用いる。

【0010】 上記導電性の成形体は、上記撥水性物質をバインダーとして導電性物質を結着させて形成する。また、上記成形体を構成する上記導電性物質は、例えば後述するカーボンブラック粒子、黒鉛等の他の炭素粉末やカーボンブラックバー、貴金属粉末、チタン粉末などの金

風微粒子等、種々のものを用いることができる。また、上記撥水性物質は、例えば後述する四フッ化エチレン(PTFE)、その他種々のフッ素樹脂等を用いることができる。

(0011) 次に、本発明における作用につき説明する。本発明の複合触媒成形体の製造方法においては、まず、担持すべき金属白金量に相当する量の白金化合物の溶液を、上記成形体に塗布して、これを還元する。これにより、上記成形体に所定量の金属白金が容易に析出し、担持される。

(0012) 次に、金属白金を担持した成形体に対して、担持すべき金属ルテニウム量に相当する量のルテニウム化合物の溶液を塗布して、これを還元する。これにより、所定量の金属白金を担持した成形体上に、さらに所定量の金属ルテニウムが析出し、担持される。このようにして、白金及びルテニウムよりなる触媒成分を担持させた複合触媒成形体が得られる。

(0013) 上記のごとき、本発明においては、金属白金と金属ルテニウムの担持をそれぞれ別工程で、かつこの担持順序において行う。そして、金属白金の析出量及び金属ルテニウムの析出量は、それぞれの溶液の塗布量により容易に決定することができ、そのため、従来のように、pH値等の反応条件をきめ細かく管理する必要がなく、得られた触媒成分の割合もバラツキがない優れた品質となる。それ故、製造工程を簡易化して製造コストの削減を図ることができると共に歩留りの向上を図ることができる。

(0014) なお、本発明においては、上記のごとき、白金を析出させてからルテニウムを析出させる。そのため、最も優れた触媒性能を得る。一方、後述する実施形態例にも示したように、この順序を入れ替えて、ルテニウムを析出させた後、白金を析出させた場合、或いは同時に析出した場合には、本発明の場合に比べて、触媒性能が低下することが実験的に確かめられている。

(0015) 次に、請求項2の発明のように、上記白金化合物は、塩化物であることが好ましい。これにより、優れた還元性が得られると共に原料コストの低減を図ることができる。

(0016) また、請求項3の発明のように、上記ルテニウム化合物は、塩化物であることが好ましい。これにより、優れた還元性が得られると共に原料コストの低減を図ることができる。

(0017) また、請求項4の発明のように、担持する上記触媒成分におけるルテニウム(Ru)と白金(Pt)との割合は、Ru/(Pt+Ru)が1.8〜4.2重量%であることが好ましい。これにより、例えば複合触媒成形体を燃料電池の燃料極に用いた場合には、 CO 被毒活性を含めて極めて優れた触媒作用を発揮する。

(0018) 即ち、特に、燃料電池の燃料極に供給する水素中に一酸化炭素が混入している場合においても、そ

の作用の低下(CO による触媒の被毒)が少ない(図6参照)。一方、上記割合が1.8重量%未満の場合及び4.2重量%を越える場合には、上記 CO 被毒の現象が大幅くなるという問題がある。

(0019) また、請求項5の発明のように、上記導電性物質は、カーボンブラック粒子であることが好ましい。これにより、優れた導電性及び耐食性を確保することができる。

(0020) また、請求項6の発明のように、上記撥水性物質は四フッ化エチレンであることが好ましい。これにより、上記導電性物質を確実に結着させて上記成形体を構成すると共に、該成形体に優れた撥水性を確実に付与することができる。

(0021) また、請求項7の発明のように、上記複合触媒成形体は燃料電池の燃料極とすることができ、例えば固体高分子型燃料電池用の電極に用いることができる。この場合には、高効率かつ高出力の電極作用を実現することができる。

(0022) 【発明の実施形態】

実施形態例1 本発明の実施形態例にかかると複合触媒成形体の製造方法につき、図1〜図3を用いて説明する。本例において複合触媒成形体1を製造するに当たっては、図1に示すごとく、まず導電性の成形体として、カーボンブラック混合の成形体10を準備する。この成形体10は、カーボンブラック粒子11と、これを結着させるバインダーとしての役割を果たすと共に成形体10に撥水性を付与する四フッ化エチレン粒子12とよりなる。

(0023) 次に、成形体10に金属白金を析出させる。まず白金化合物1gをエタノール10mlに溶解させて白金化合物の溶液を作製し、この溶液に成形体10を浸漬する。そして、成形体10に対して0.15ml/cm²の白金量を含む。この白金量は、0.5mg/cm²の白金担持量に相当する。

(0024) 次に、溶液を含浸させた成形体10を、温度150〜200℃で30〜60秒間保持して、エタノールを消失させて乾燥する。次いで、これを温度180℃、処理時間4〜5時間の条件で、水素ガスにより還元処理する。これにより、図2に示すごとく、微細な金属白金粒子が均一に成形体10のカーボンブラック粒子11上に析出し、Pt触媒成分21を担持した白金担持成形体102が得られる。

(0025) 次に、白金担持成形体102に対して、金属ルテニウムを析出させる。まず塩化ルテニウム溶液1gをエタノール10mlに溶解させてルテニウム化合物の溶液を作製し、この溶液に白金担持成形体102を浸漬する。そして、白金担持成形体102に対して0.06ml/cm²の白金量を含む。この白金量は、0.2mg/cm²の白金担持量に相当する。即ち、担持す

るルテニウムと白金との割合は、 $\text{Ru} \times 100 / (\text{Pt} + \text{Ru}) = 2.8$ (5重量%)となる。

(0026) 次に、溶液を含浸させた白金担持成形体102を、温度150〜200℃に30〜60秒間保持して、エタノールを消失させて乾燥する。次いで、これを温度180℃、処理時間4〜5時間の条件で、水素ガスにより還元処理する。これにより、図3に示すごとく、白金担持成形体102上に微細な金属ルテニウムが均一に析出し、白金とルテニウムよりなる触媒成分22(Pt/Ru触媒成分22)を担持した複合触媒成形体1が得られる。

(0027) 次に、本例における作用効果につき説明する。本例の複合触媒成形体1の製造方法においては、上記のごとき、金属白金と金属ルテニウムの担持をそれぞれ別工程において行う。そして、金属白金の析出量及び金属ルテニウムの析出量は、それぞれの溶液の塗布量により容易に決定することができ、

(0028) そのため、従来のように、pH値等の反応条件をきめ細かく管理する必要がなく、得られた触媒成分の割合もバラツキがない優れた品質となる。それ故、製造工程を簡易化して製造コストの削減を図ることができると共に歩留りの向上を図ることができる。

(0029) 実施形態例2

本例においては、実施形態例1における複合触媒成形体1を燃料極71とし、一方、白金を担持させた後ルテニウムを担持させていない上記白金担持成形体102を空気極72とした燃料電池7を作製した。そして、燃料極71のPt/Ru触媒成分22におけるルテニウムと白金との割合を変化させ、 CO 被毒への影響を調べた。

(0030) まず、作製した燃料電池7の構成につき説明する。燃料電池7は固体高分子型燃料電池であつて、図4に示すごとく、燃料極71、空気極72、電解質としての陽イオン交換膜73とより構成される電池70を用いている。

(0031) 燃料極71は、複合触媒成形体1に対して陽イオン交換樹脂を塗布してなる。即ち、まず陽イオン交換樹脂としてのNafion (Du Pont社製(登録商標))を、イソプロパノール90重量%と水10重量%とからなる有機溶媒に溶解させ、Nafion 5重量%の溶液を得る。次に、複合触媒成形体1に、このNafionの溶液を0.12ml/1.0cm²塗布する。

(0032) 次に、これを真空乾燥機内に保持し、室温で2時間程度乾燥させ、アルコール及び水分を除去する。これにより、複合触媒成形体1に陽イオン交換樹脂を塗布してなる燃料極71が得られる。また、空気極72も、燃料極71と同様に、上記白金担持成形体102に対して陽イオン交換樹脂を塗布してなる。

(0033) 一方、電解質としての陽イオン交換膜73も、Nafionを用いた。そして、図4に示すごと

く、陽イオン交換膜73を燃料極71と空気極72とにより挟持し、さらにこれらの外側両面に電極基材74、75を配設する。電極基材74、75は、四フッ化エチレンにより撥水性を付与したカーボンブラック-真電体である。

(0034) 次に、これらを100℃に加熱した後、温度165℃、圧力8.0kg/cm²の条件下において90秒間保持する。次いで、直径6.0mmの円板状に切断し、高分子膜型の電池70を得る。

(0035) 次に、図5に示すごとく、この高分子膜型の電池70の各電極基材74、75に対して供給管76、77を配設し、燃料電池7を得る。供給管76は、水素ガスと水を燃料極71の電極基材74に供給し、生成した水を排出するものである。一方供給管77は、空気と水を空気極72の電極基材75に供給し、生成した水を排出するものである。

(0036) 次に、上記のような構成の燃料電池7における、燃料極72のPt/Ru触媒成分のPtとRuの割合を変化させ、 CO 被毒への影響を調べた。調査方法は、まず種々の割合のPt/Ru触媒成分の燃料電池を準備し、燃料として CO ガスの混入していない純水素を導入した場合の電流密度を測定する。次に、上記純水素の代わりに、5.0ppmの CO ガスを混入した水素ガスを導入した場合の電流密度を測定する。そして、純水素の場合に比べて CO ガスを混入した場合の電流密度の低下率を測定した。

(0037) 結果を図6に示す。図6は、横軸にRuとPtとの割合(Ru/(Pt+Ru)の値)をとり、右縦軸には電流密度、左縦軸には上記純水素の場合の電流密度に対する CO 混入時の電流密度の低下率(%)をとった。そして、純水素導入時の電流密度(符号E1)と、 CO 混入時の低下率(符号C1)をプロットした。

(0038) 図6より知られるごとく、純水素導入時においては、RuとPtとの割合を変化させても、ほぼ同等の電流密度が得られた。これに対し、 CO を5.0ppm混入させた水素を導入した場合には、Ru/(Pt+Ru)が2.8、5重量%の場合には、低下率が非常に少なく良好であるが、これよりもRuの割合が多くなると、低下率が低くなり、いわゆる CO 被毒が大きくなる。したがって、Ru/(Pt+Ru)の値を特に1.8〜4.2重量%の範囲内にすることにより、 CO 被毒の少ない触媒成分とすることができるとわかる。

(0039) 実施形態例3

本例においては、実施形態例2の燃料電池7における燃料極71の触媒成分の担持方法の違いによる、電池性能への影響を調べた。詳細にいうと燃料電池としては、燃料極71として実施形態例1に示した製造方法により作成した複合触媒成形体を用いたもの(本発明品E2)と、別の製造方法により製造した複合触媒成形体を用いたもの(比較品C2、C3)を2種類準備した。

【0040】比較品C2は、白金とルテニウムの折出順序を入れ換えて、ルテニウムを折出させた後白金を折出させ、その他は実施形態例1と同様の方法により製造した複合触媒成形体を用いた。

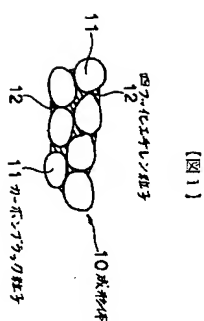
【0041】比較品C3は、白金とルテニウムを同時に折出して製造した複合触媒成形体を用いた。具体的には、白金塩化物とルテニウム塩化物を所定量含有した混合溶液を成形体に散布し、これを水素ガスにより還元することにより、白金とルテニウムを同時に折出、相持させたものである。その他の実施形態例1と同様である。なお、Pt/Ru触媒成分におけるRu/(Pt+Ru)の割合は、すべての燃料電池E2、C2、C3において2.8、5重量%とした。

【0042】次に、電池性能の評価は、上記3種類の燃料電池における電流密度に対する電圧を測定した。また、発電時における燃料極側のゲージ圧力及び空気極側のゲージ圧力は、それぞれ0.5 kg/cm²、1 kg/cm²とした。測定結果を図7に示す。図7は、微軸に電流密度、縦軸に電池電圧をとった。そして、各燃料電池E2、C2、C3としてのプロットした。

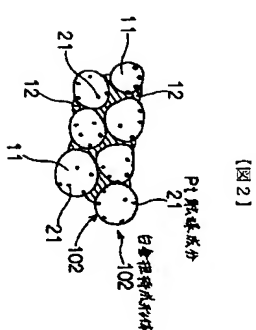
【0043】図7より知られるごとく、本発明の製造方法により製造した複合触媒成形体を燃料極として用いた場合(E2)は、測定した全ての領域において、他の比較品C2、C3に比べて高い電池電圧を示し、燃料電池として優れた性能を発揮することがわかる。

【0044】一方、比較品C2、C3は、測定した全域において本発明品E2よりも性能が劣った。特に、電流密度が低い領域においては、その傾向が顕著に現れた。このことから、白金とルテニウムとからなる触媒成分を同じ割合で相持させた場合においても、その相持順序を本発明のごとく、白金、ルテニウムの順序で別々に相持させた場合に最も性能の良い触媒成分として作用することとがわかる。

【0045】
[発明の効果] 上述のごとく、本発明によれば、歩留り



【図1】



【図2】

が高く、低コストで、かつ優れた品質が得られる。複合触媒成形体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、成形体の構成を示す説明図。

【図2】実施形態例1における、成形体に白金触媒成分を相持させた白金担持成形体を示す説明図。

【図3】実施形態例1における、成形体に白金とルテニウムとからなる触媒成分を相持させた複合触媒成形体を示す説明図。

【図4】実施形態例2における、燃料電池の電極の構成を示す説明図。

【図5】実施形態例2における、燃料電池の構成を示す説明図。

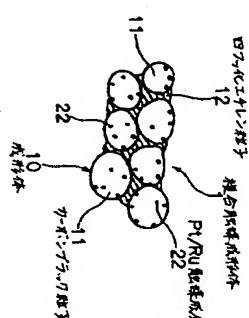
【図6】実施形態例2における、Pt/Ru触媒成分のRu/(Pt+Ru)の割合に対する、純水素導入時の電流密度、およびCO酸中毒による電流密度の低下率を示す説明図。

【図7】実施形態例3における、複合触媒成形体の製造方法の違いによる、燃料電池の電池性能の差異を示す説明図。

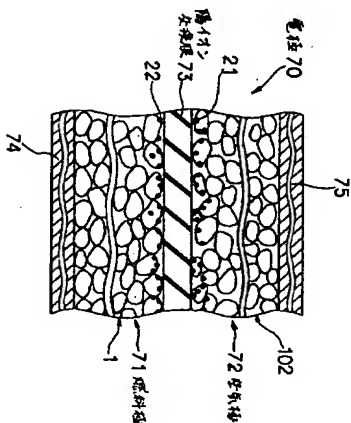
【符号の説明】

- 1... 複合触媒成形体、
- 10... 成形体、
- 11... カーボンブラック粒子、
- 12... 四フッ化エチレン粒子、
- 102... 白金担持成形体、
- 21... Pt触媒成分、
- 22... Pt/Ru触媒成分、
- 7... 燃料電池、
- 71... 燃料極、
- 72... 空気極、
- 73... 離イオン交換膜、
- 74、75... 電極基材、
- 76、77... 供給管、

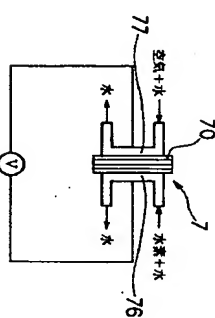
【図3】



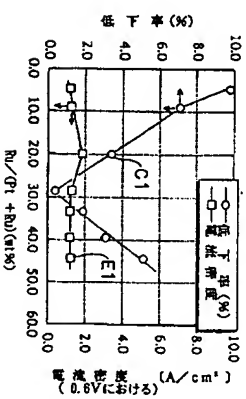
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

